



# VOM UNFALL ZUR PRÄVENTIVEN ÜBERWACHUNG

## RHEINÜBERWACHUNGSSTATION (RÜS)

**30 Jahre nach der gravierenden Brandkatastrophe auf einem Chemiegelände in Schweizerhalle ist der Rhein heute besser denn je vor grösseren Schadstoffeinträgen durch Störfälle geschützt. Neben der Schweiz haben auch die Anrainerstaaten die Überwachung der Wasserqualität stark ausgebaut. Als Vorzeigebispiel für diesen präventiven Ansatz beim Gewässerschutz gilt die in der Rheinüberwachungsstation (RÜS) Weil erstmals eingesetzte Messtechnik. Das Messsystem ermöglicht unter anderem eine umfassende und zeitnahe Analyse der in das Flusssystem eingeleiteten organischen Stoffe und kann auch unbekannte Substanzen detektieren. Dadurch lassen sich die Quellen von Verunreinigungen in der Regel rasch orten und umgehend Gegenmassnahmen treffen.**

*Jan Mazacek; Steffen Ruppe; Dorrit Griesshaber; Ingrid Langlois; Reto Dolf, AUE Basel  
Heinz Singer, Eawag; Jochen Leve, LUBW  
Anke Hofacker\*; Christian Leu, BAFU*

### RÉSUMÉ

#### SURVEILLANCE PRÉVENTIVE DU RHIN SUITE À UN ACCIDENT

Trente ans après le terrible incendie qui a dévasté un entrepôt de substances chimiques à Schweizerhalle, le Rhin fait aujourd'hui l'objet de la meilleure protection possible contre la contamination accidentelle par des substances polluantes. La Suisse, mais également les autres États riverains ont considérablement intensifié leur surveillance de la qualité de l'eau. Régulièrement citée comme modèle de cette approche préventive de protection des eaux, la station de surveillance du Rhin (SSR) Weil a mis en place une technique de mesure encore inédite. Son développement a largement été soutenu par la Suisse, mais son exploitation s'effectue en commun avec le Land de Bade-Wurtemberg. Ce nouveau système de mesure permet notamment de réaliser des analyses complètes et rapides des substances organiques introduites dans les eaux du fleuve et de détecter d'éventuelles substances inconnues. Les sources des pollutions peuvent ainsi être rapidement localisées et les services compétents, peuvent instaurer immédiatement les contre-mesures nécessaires.

### EINLEITUNG

In der Nacht auf den 1. November 1986 brennt auf einem Betriebsgelände der damaligen Firma Sandoz im Industriegebiet Schweizerhalle eine Lagerhalle mit Agrochemikalien. Weil es keine Auffangbecken gibt, gelangt das mit zirka 500 Tonnen chemischen Substanzen verseuchte Löschwasser ungeklärt in den Rhein. Die Katastrophe löscht praktisch alles Leben im Fluss aus – und zwar bis ins etwa 300 Kilometer entfernte Mainz (D). In der Folge beschliessen die Beteiligten der Rheinministerkonferenzen, das System der Früherkennung vor allem im oberen Bereich des Rheins auszubauen, um schnell auf einen plötzlichen Anstieg der Konzentration gefährlicher Stoffe reagieren zu können. Zudem verlangen sie den Einsatz geeigneter Mittel für eine rasche Erkennung und Quantifizierung von Schadstoffen im Fluss. Dabei bezieht sich diese Forderung sowohl auf Dauer-einträge als auch auf Unfälle oder Störfälle.

In einem Staatsvertrag einigen sich die Schweiz und das deutsche Bundesland Baden-Württemberg im Mai 1990 auf den Bau der gemeinsam finanzierten Rheinüberwachungsstation (RÜS)

\* Kontakt: [anke.hofacker@bafu.admin.ch](mailto:anke.hofacker@bafu.admin.ch)

(Titelbild: N. Aepli)

in Weil am Rhein (Fig. 1). Sie wird 1993 eröffnet und liegt unterhalb der Palmrainbrücke, die das deutsche Ufer mit dem französischen Huningue verbindet. Als eine Art «Gewässerradar» erfasst sie alle Einträge, die aus dem weitläufigen Einzugsgebiet in den Fluss gelangen – einschliesslich der Einleitungen durch die Ballungszentren der chemischen Industrie an den Standorten Schweizerhalle und Basel.

Für den Betrieb und die Analytik ist das Amt für Umwelt und Energie Basel-Stadt (AUE BS) im Auftrag der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) sowie des schweizerischen Bundesamtes für Umwelt (BAFU) zuständig. Diese beiden Fachstellen und die internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), in der die Anrainerstaaten Schweiz, Frankreich, Deutschland, Luxemburg und Niederlande organisiert sind, legen auch das Messprogramm fest.

## MELDESCHWELLEN FÜR DIE ALARMIERUNG

Das AUE untersucht den Rhein in Weil auf 680 Parameter, von denen 380 täglich analysiert werden. Im Mittelpunkt des Interesses stehen dabei die organischen Verunreinigungen. Sofern Schadstoffe durch Havarien in grossen Mengen in den Fluss gelangen und die vereinbarten Meldeschwellen überschreiten, wird unverzüglich ein regionaler – oder je nach Schwere auch internationaler – Alarm ausgelöst. Bei der Alarmierung geht es in erster Linie darum, die Trinkwasseraufbereitung der Stadt Basel und der flussabwärts gelegenen Wasserwerke mit ihren rund 22 Millionen Konsumenten vor unerwünschten Fremdstoffen zu schützen. Ein weiteres Ziel ist der Schutz von Wasserorganismen und ihren Lebensräumen, deren Zustand sich durch die Gewässerreinhaltemassnahmen der letzten Jahre bereits stark verbessert hat. Erfolgt eine Warnung, so wird versucht, die Ursache der Verunreinigung möglichst rasch zu ermitteln, um die entsprechende Einleitung unterbinden zu können.

Für Pestizide und Pharmawirkstoffe gilt eine Meldeschwelle von 0,1 Mikrogramm pro Liter ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ) Rheinwasser in einer 24-Stunden-Sammelprobe (Tab. 1). Bei einem langjährigen mittleren Abfluss des Rheins von  $1051 \text{ m}^3/\text{sec}$  in der Region Basel entspricht die Schadstoffkonzentration von  $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$  einer Tagesfracht von 9 kg. Für den internationalen Alarm hat die IKSR für die gleichen Stoffgruppen einen dreimal so hohen Wert von  $0,3 \mu\text{g}/\text{l}$  festgelegt.

## ÜBERWACHUNG SCHÄRFST DAS UMWELTBEWUSSTSEIN

Bedingt durch die gesetzlichen Auflagen der Störfallverordnung, verschärfte Einleitbestimmungen für wassergefährdende Stoffe und Massnahmen auf freiwilliger Basis haben Industrie- und Gewerbebetriebe in den vergangenen drei Jahrzehnten erhebliche Anstrengungen unternommen, um Havarien mit



Fig. 1 Die Rheinüberwachungsstation (RÜS) am rechten Flusssufer in Weil (D) erfasst alle relevanten Einleitungen von problematischen Stoffen, die in der Schweiz in das Flusssystem gelangen. (Fotos: B. Jordi)

La station de surveillance du Rhin (SSR) sur la rive droite, à Weil (D): c'est là que sont enregistrés tous les déversements importants de substances problématiques dans les eaux superficielles suisses.

negativen Auswirkungen auf die Gewässer zu vermeiden und unbeabsichtigte Einleitungen von problematischen Substanzen zu unterbinden.

Die laufend perfektionierte Überwachung des Rheins – mit der Möglichkeit, die Urheber einzelner Verunreinigungen anhand von Wasser- und Kläranlagenproben zurückzuverfolgen und rasch ausfindig zu machen – schärft dabei das Umweltbewusstsein der potenziellen Verursacher von Gewässerbelastungen. Es motiviert sie, ihre Prozesse noch sorgfältiger zu betreiben und Einleitungen von wassergefährdenden Stoffen in den Rhein möglichst zu verhindern. Die Bedeutung der RÜS geht damit weit über die Funktion einer Warnzentrale hinaus, leistet sie im überwachten Einzugsgebiet doch auch einen wesentlichen Beitrag zum präventiven Gewässerschutz. Der Schlüssel zum Erfolg liegt dabei in einer umfassenden, zeitnahen und verlässlichen Datenerhebung und Information der Behörden sowie der Verursacher – in Kombination mit einer umgehenden Realisierung von betrieblichen Massnahmen zur Vermeidung der Einträge. Dank dieser Fortschritte lassen sich künftig sowohl Dauereinleitungen von unerwünschten Fremdstoffen als auch kurzzeitige Einträge der Industrie nachhaltig von den Gewässern fernhalten.

## VERÄNDERTES STOFFSPEKTRUM

Neben den verstärkten Anstrengungen für den Gewässerschutz in den Betrieben ist die seit der Brandkatastrophe von Schweizerhalle veränderte Belastungssituation des Rheins freilich auch die Folge einer Neuausrichtung der Produktion durch die chemische Industrie in der Region. Früher tonnen-

	Regionale Meldung		Internationale Meldung bzw. internationaler Alarm	
	Konzentration ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ) in 24-h-Sammelprobe	Tagesfracht (kg)	Konzentration ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ) in 24-h-Sammelprobe	Tagesfracht (kg)
<b>Pflanzenschutzmittel / Pharmawirkstoffe</b>	0,1	9	0,3	27
<b>Sonstige organische Verbindungen</b>	1	90	3	270

Tab. 1 Meldeschwellen von Schadstoffen im Rhein für die regionale und internationale Meldung – beziehungsweise Alarmierung  
Seuils de notification de substances nocives dans le Rhin, communication régionale et internationale – le cas échéant, alarme

weise synthetisierte Stoffe mit einer vergleichsweise geringen Wertschöpfung – wie Farben und Basischemikalien – werden an den Standorten in Basel und Schweizerhalle mittlerweile kaum mehr hergestellt. Stattdessen konzentriert man sich vornehmlich auf die Produktion von Arzneimitteln sowie auf die letzten Wertschöpfungsstufen der Spezialitätenchemie. Viele der im ursprünglichen Messprogramm der RÜS erfassten Substanzen kommen deshalb nur noch in kleinen Mengen zum Einsatz.

Mit dieser Entwicklung geht eine Verschiebung der Produktpalette zu komplexeren chemischen Verbindungen einher, die sich mit den anfänglich eingesetzten Analysemethoden der Gaschromatographie in Kombination mit der Massenspektrometrie (GC-MS) nur unter Schwierigkeiten – beziehungsweise gar nicht – nachweisen lassen. Dies gilt für eine Vielzahl von pharmazeutischen Wirkstoffen einschliesslich ihrer Transformationsprodukte ebenso wie für neuartige Pestizide oder die in zahlreichen Haushalten, Industrie- und Gewerbebetrieben verwendeten Chemikalien.

## PERMANENTER GEWÄSSERSCHUTZ-RADAR

Um künftig auch das von der GC-MS-Analytik nicht erfasste Spektrum der polaren und wenig flüchtigen Verbindungen detektieren und zeitnah auswerten zu können, startete das AUE im Jahr 2008 auf Initiative des BAFU ein gemeinsam mit dem eidgenössischen Wasserforschungsinstitut Eawag durchgeführtes Projekt.

Es basiert auf der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC oder kurz LC), die in diesem Fall mit einer hochauflösenden Massenspektrometrie (HRMS, Orbitrap-Technologie) kombiniert wird. Die an der Eawag verwendete HPLC-HRMS-Technologie wurde zuvor bei der Routineüberwachung in der RÜS noch nicht eingesetzt. Sie ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung von Molekülmassen bis auf wenige Tausendstel der atomaren Masseneinheit, wodurch der molekulare Fingerabdruck eines Moleküls freigelegt wird. Anhand dessen lässt

sich meist problemlos die molekulare Zusammensetzung – also die Summenformel – einer Substanz berechnen, was einerseits der sicheren Verifizierung bekannter Verbindungen dient und gleichzeitig einen ersten Schritt zur Identifizierung unbekannter Chemikalien bildet. Da sich aus einer Summenformel viele verschiedene dreidimensionale Substanzstrukturen konstruieren lassen, braucht es zur Identifizierung unbekannter Substanzen – neben dem molekularen – noch einen strukturellen Fingerabdruck, den man durch eine Fragmentierung der Moleküle gewinnt. Anhand dieser Informationen werden in der Folge internationale Datenbanken – wie etwa Substanz- oder Spektrendatenbanken – abgefragt, die eine Identifizierung unbekannter Verbindungen ermöglichen.

Ein Hauptziel des gemeinsamen Projekts ist, diese modernen technischen Möglichkeiten mithilfe der Eawag erstmals in die tägliche Routine einer Gewässerüberwachung zu überführen. Damit soll die scheinbar einfache Frage «Was ist heute im Rhein anders als gestern?» beantwortet werden. Die grösste Herausforderung ist denn auch, in den Wasserproben neu auftretende Substanzen aus den bis zu 40 000 beobachteten Massensignalen zu erkennen.

Diese Aufgabe erforderte die Entwicklung einer komplett neuen Datenauswertungssoftware für das Screening nach unbekanntem Stoffen. Dazu dient das 2014 eingeführte und an der Eawag entwickelte Tool *EnviMass*², welches basierend auf statistischen Berechnungen eine umfangreiche Zeitreihenanalyse der gesammelten Datensätze vornimmt und die tagesaktuellen Messresultate mit mehrere Monate langen Vorperioden vergleicht [1]. Die Software benötigt für die entsprechende Auswertung nur eine Rechenzeit von wenigen Minuten und liefert als Resultat eine priorisierte Liste von Signalen mit signifikanten Intensitätsänderungen, deren Interpretation den Überwachungsbehörden eine zeitnahe Reaktion auf ein Eintragsereignis ermöglicht.

2015 können die Beteiligten das Projekt erfolgreich abschliessen. Voraussetzung dafür war eine enge Kooperation der Überwachungsbehörde mit den Fachleuten der Eawag, wobei sich die in der RÜS etablierte innovative Messtechnik sowohl neuste Erkenntnisse der Forschung als auch Erfahrungen aus der Praxis zunutze macht. Die im Rahmen der täglichen Havarienüberwachung automatisierte Auswertung von über 300 organischen Verbindungen ist nun Teil der Routinekontrollen. Bis heute wird weltweit kein anderes Gewässer in vergleichbarem Umfang überwacht.

## ZUSAMMENARBEIT MIT DER CHEMISCHEN INDUSTRIE

Fachleute der pharmazeutischen und chemischen Industrie in Basel und Grenzach-Wyhlen (D) waren in das Projekt einbezogen und konnten relevante Stoffe aus ihren Produktionsprozessen vor Ort für die Aufnahme ins Messprogramm vorschlagen (Fig. 2). Die Liste dieser Chemikalien wurde in der Folge auf ihre Tauglichkeit für die HPLC-HRMS-Analytik überprüft und das Untersuchungsprogramm schliesslich um 14 Stoffe erweitert. Während negative Nachweise dieser Verbindungen in der RÜS die Wirksamkeit der betrieblichen Gewässerschutzmassnahmen belegen, können dokumentierte Belastungen den Anstoss zu Prozessoptimierungen geben. Die Begleitgruppe, der neben Industrievertretern ebenfalls Fachleute der Kläranlagen Pro Rheno und ARA Rhein sowie der Vollzugsbehörden in den



Fig. 2 Die Betriebe der chemischen und pharmazeutischen Industrie in der Region Basel sind in das Projekt der Rheinüberwachung einbezogen.

Les usines chimiques et pharmaceutiques de la région de Bâle participent au projet de surveillance du Rhin.

Kantonen BS und BL angehören, pflegt auch weiterhin den regelmässigen Informationsaustausch.

## MESSTRATEGIE DER RHEINÜBERWACHUNG

Mit der erfolgreichen Einführung der *Non-target*-Analytik mittels HPLC-HRMS hat man auch die Messstrategie der RÜS überdacht und den neuen technischen Möglichkeiten angepasst. Dadurch ist die HPLC-HRMS nun Teil der täglichen Alarmanalytik (Fig. 3, blauer Kasten) und findet Anwendung bei der Detektion von Havarien. Die Parameter im grünen Bereich (Fig. 3) werden in anderen Messprogrammen untersucht. Details dazu finden sich in den Jahresberichten der RÜS.

## MEHR ENTDECKTE HAVARIEN

Den guten Leistungsausweis der neu etablierten *Non-target*-Analytik belegt die Anzahl der seit Projektbeginn nachgewiesenen Havarien. Mit der GC-MS-Analytik meldete die RÜS pro Jahr im Durchschnitt sieben Fälle von aussergewöhnlichen Belastungen des Rheins durch unpolare flüchtige Verbindungen (Fig. 4). Durch die Erweiterung des Stoffspektrums mittels HPLC-HRMS-Analytik um die polaren wenig flüchtigen Substanzen haben sich die jährlichen Meldungen seit 2013 – mit rund zwölf zusätzlichen Fällen – mehr als verdoppelt (Fig. 4). Dabei handelt es sich zum Teil um zunächst unbekannte Verbindungen, deren Struktur aus der hochaufgelösten Masse aufgeklärt werden konnte. Bei den meisten dieser Ereignisse ist es gelungen, den Verursacher zu ermitteln und die Belastung des Rheins durch die inzwischen getroffenen Gegenmassnahmen zu reduzieren. Der Erfolg einer deutlich besseren Überwachung spiegelt sich auch in der ausgewiesenen Menge der durch Havarien in den Fluss gelangten Stoffe wider. Belief sich deren entdeckte Gesamtfracht im Jahr 2008 noch auf 2,4 Tonnen, waren es 2014 total 30 Tonnen, von denen man 25 Tonnen nur dank der HPLC-HRMS-Analytik nachweisen konnte. Trotz der bisherigen Anstrengungen im Bereich des betrieblichen Gewässerschutzes bestehen folglich immer noch Lücken, durch die Chemikalien in grösseren Mengen in die Gewässer gelangen können. Die nun erfolgte Anpassung der RÜS-Messungen an den neusten Stand

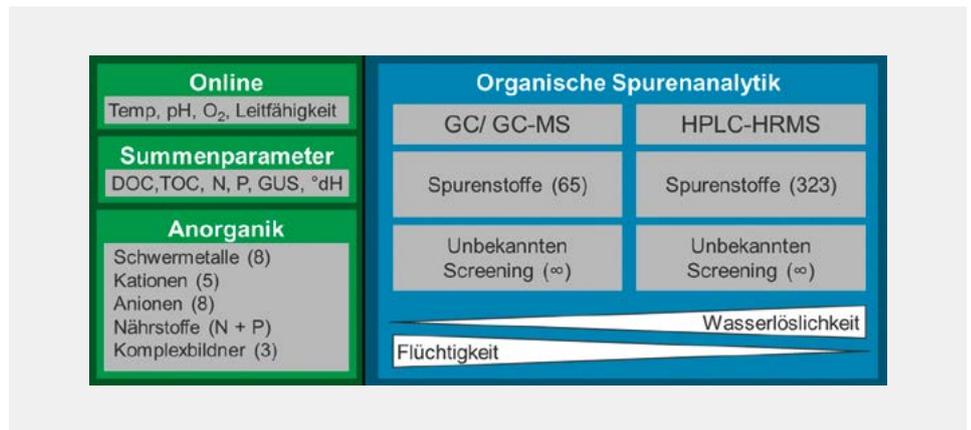


Fig. 3 Die neue Messtechnologie hat die Möglichkeiten im Bereich der organischen Spurenanalytik stark erweitert. Die Anzahl der erfassten Stoffe wird bei Bedarf laufend angepasst.

Les nouvelles technologies de mesure ont accru les possibilités de l'analyse des micropolluants organiques. En cas de besoin, le nombre de substances identifiées évolue constamment.

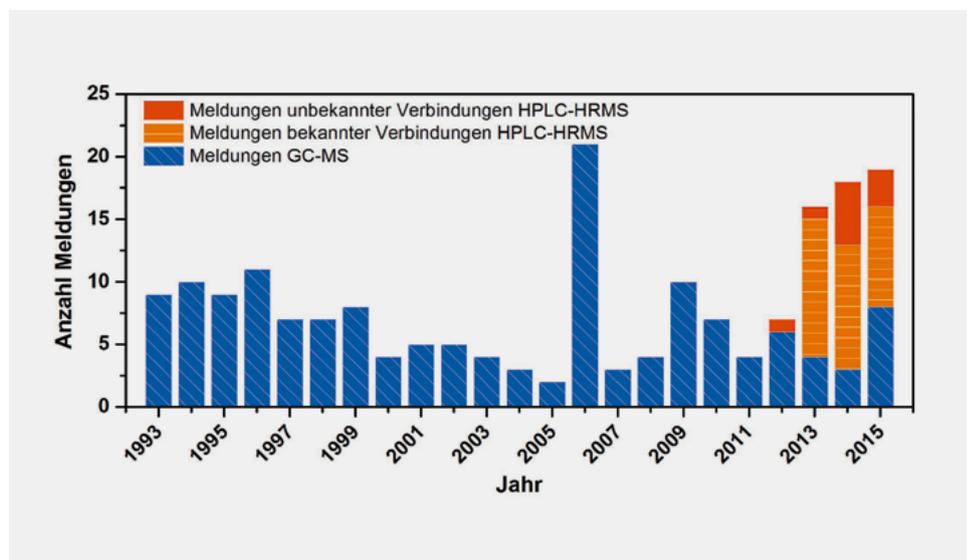


Fig. 4 Die Anzahl der regionalen und internationalen Meldungen bzw. Alarme hat sich durch die Einführung der neuen HPLC-HRMS-Messtechnik – und der damit erfolgten Erweiterung des Stoffspektrums – mehr als verdoppelt.

Le nombre de notifications et d'alarmes régionales et internationales a plus que doublé depuis l'introduction de la nouvelle technique de mesure HPLC-HRMS – et de l'élargissement de l'éventail des substances.

der Technik trägt wesentlich dazu bei, solche Leckagen ausfindig zu machen und die entsprechenden Einleitungen zu unterbinden.

## GEOGRAFISCHE EINGRENZUNG DER SCHADSTOFFQUELLEN

Auf der Höhe der Messstation ist der Rhein gut 200 Meter breit und bis zu 10 Meter tief. Bedingt durch unterschiedliche Einleitungen unterhalb des nächsthöheren Kraftwerks in Birsfelden kann sich die Wasserqualität auf der deutschen Seite des Rheins von derjenigen am französi-

schen Ufer unterscheiden. So leiten in der Region Basel unter anderem zwei kommunale Kläranlagen und eine Industriekläranlage ihr gereinigtes Abwasser in den Fluss ein. Zudem münden am linken Ufer die Nebenflüsse Birs, Birsig und am rechten Ufer die Wiese in das Hauptgewässer. Aufgrund der linearen Strömung des Rheins sind allfällige Schadstofffahnen aus diesen Zuflüssen bei der Messstation nur bis zur Flussmitte nachweisbar. Eine vollständige Durchmischung findet erst bei der nächsten Kraftwerkstufe in Kembs (F) statt. Um möglichst alle relevanten Einleitungen zu erfassen, verfügt

die RÜS auf dem Flussgrund über fünf Bauwerke mit Röhren zur automatischen Probenahme. Sie sind über den gesamten Rheinquerschnitt verteilt, wobei von jeder Entnahmestelle jeweils zwei Leitungen in die Messstation führen. Die Entnahme der Wasserproben erfolgt ohne jeglichen Kontakt mit der Laborluft in einem gekühlten Probenehmer (Fig. 5). Die jeweils am Morgen gezogenen Sammelproben decken einen Zeitraum von 24 Stunden ab. Bereits wenige Stunden später verfügt das AUE in Basel über die Resultate der repräsentativen und kontinuierlichen Probenahme (Fig. 6). Bei Auffälligkeiten – wie erhöhten Konzentrationen einzelner Substanzen – lässt sich die mögliche Emissionsquelle im Idealfall mithilfe der unvermischten Ereignisproben aus den verschiedenen Rhein-Sektoren örtlich eingrenzen. Ist ein Stoff jedoch gleichmässig über den gesamten Flussquerschnitt verteilt, so muss er oberhalb des Kraftwerks Birsfelden in den Rhein gelangt sein, weil das Wasser durch Staustufen komplett durchmischt wird.

## SUCHE NACH DEN VERURSACHERN

Treten im Rhein auffällige Konzentrationen bestimmter Stoffe auf, die über das Mass der bekannten Hintergrundbelastung hinausgehen, wird flussaufwärts nach der möglichen Ursache gesucht. Mithilfe von regelmässig erhobenen Proben aus dem Hochrhein und aus wichtigen Zuflüssen lassen sich Schadstoffquellen unterhalb der Seen in der Regel lokal eingrenzen, sofern die Belastungswellen mehrere Tage anhalten. Bei der Ermittlung der Verursacher helfen zudem nachträgliche Analysen der für einige Zeit aufbewahrten Abwasserproben aus Kläranlagen und Rückstellproben von Industrieabwasser in Kombination mit dem Fachwissen der Gewässerschutzbehörden der Kantone – beziehungsweise der Landratsämter auf deutscher Seite.

Eine gemeinsame Absichtserklärung regelt die Zusammenarbeit der Vollzugsbehörden. Wichtigstes Element ist die dauernde Erreichbarkeit von Mitarbeitenden der Gewässerschutz-Pikettendienste anderer Kantone und des Regierungspräsidiums Freiburg für Meldungen von Befunden, die via E-Mail erfolgen. Auf eine solche Meldung hin entnehmen die diensthabenden Gewässerschutz-Pikettmitarbeiter und Fachkräfte der Wasserwerke Basel an vorher festgelegten Stellen Proben und bringen sie ins AUE-Labor.

2013 stellte man in der RÜS beispielsweise die Einleitung von 80 kg des vollsynthetisch hergestellten Heroinersatzstoffs Methadon fest. Die Verbindung ist im üblichen Untersuchungsprogramm zwar nicht enthalten, konnte jedoch im Rahmen der Abklärung von Peaks unbekannter Verbindungen identifiziert werden.

Anhand der untersuchten Wasserproben mit negativen Ergebnissen und positiven Nachweisen liess sich die Belastungsquelle eingrenzen und bis an die Aare im Raum zwischen Brugg und Solothurn zurückverfolgen (Fig. 7). In diesem Gebiet konnten die Fachleute schliesslich auch den Verursacher ermitteln. Das Methadon war bei der Herstellung offenbar in grösseren Mengen ungewollt ins Abwasser gelangt und wurde in der Kläranlage nicht ausreichend abgebaut. Um künftige Verunreinigungen der Fliessgewässer zu vermeiden, hat das betroffene Unternehmen inzwischen vorbeugende Massnahmen – wie die Verbrennung von stark belasteten Abwässern – getroffen. Jedenfalls liess sich die Ersatzdroge bei der Folgeproduktion nicht mehr in relevanten Mengen nachweisen.



Fig. 5 Dieser Probenehmer wurde eigens für die HPLC-HRMS-Analytik entwickelt. Die kontinuierliche Probenahme erfolgt ohne Kontakt zur Umgebungsluft.

Cet appareil a été développé spécialement pour l'analyse HPLC-HRMS. Le prélèvement des échantillons en continu se déroule sans contact avec l'air extérieur.



Fig. 6 An diesem HPLC-HRMS-Gerät werden die jeweils am Morgen gezogenen Sammelproben gemessen.

Les échantillons d'eau composites prélevés le matin sont analysés avec cet appareil HPLC-HRMS.



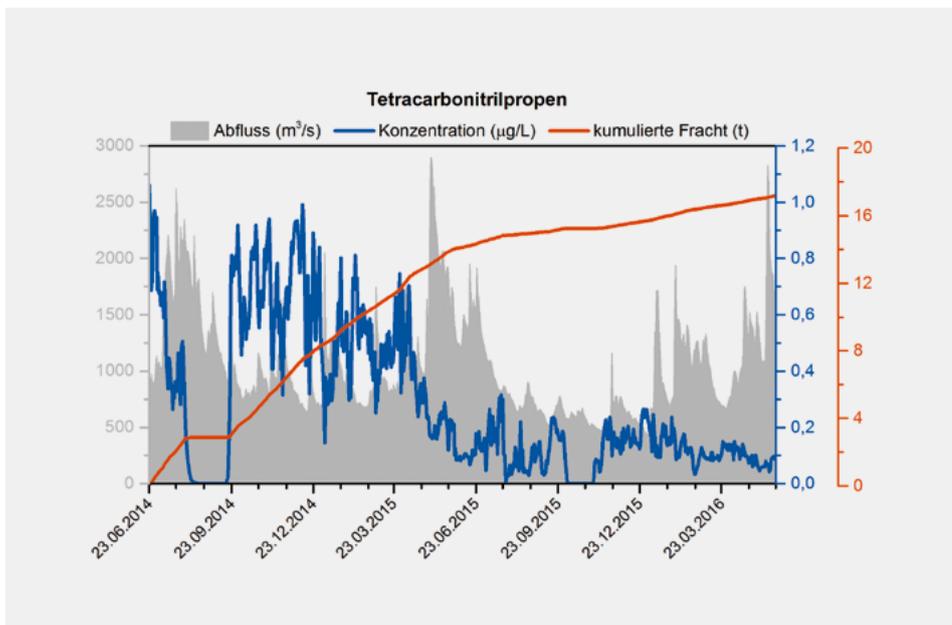


Fig. 9 Verlauf der Konzentration und kumulierten Fracht von Tetracarbonitrilpropen im Rhein zwischen 2014 und 2016. Die Produktionspausen von August bis September 2014 und im Oktober 2015 sind deutlich zu erkennen. Durch den Einsatz von Aktivkohle als Adsorptionsmittel ab April 2015 konnten die Einleitungen um ca. 2/3 reduziert werden.

Evolution de la concentration et de la charge cumulée de tétracarbonitrilpropène dans le Rhin de 2014 à 2016. La production a été manifestement interrompue entre août et septembre 2014 et en octobre 2015. Les déversements ont pu être réduits d'environ 2/3 suite à l'utilisation de charbon actif comme adsorbant dès avril 2015.

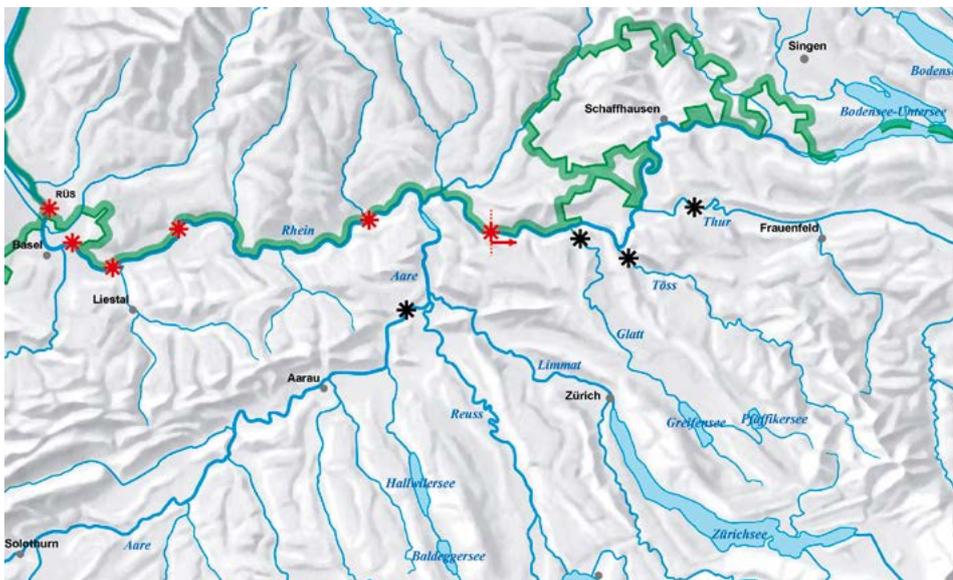


Fig. 10 Geografische Eingrenzung einer aufgeklärten Verunreinigung des Rheins mit 600 kg AMPS anhand von Wasserproben. Die roten Sterne markieren die Stellen mit positiven Befunden, während die negativen Nachweise mit schwarzen Sternen gekennzeichnet sind. Die Verunreinigung muss aus dem Einzugsgebiet oberhalb der rot gestrichelten Linie in Pfeilrichtung kommen. Durch Ausschlüsse der linksseitigen Rhein-Zuflüsse zwischen Thur und Aare liess sich das mögliche Einzugsgebiet der AMPS-Verschmutzung auf das Gebiet um Singen (D) und Schaffhausen eingrenzen.

(Hintergrund: Reliefkarte swisstopo, 2015, modifiziert)

Délimitation géographique par échantillonnage d'une contamination du Rhin par 600 kg d'AMPS. Les étoiles rouges signalent les résultats positifs tandis que les étoiles noires indiquent des résultats négatifs. La contamination trouve vraisemblablement son origine dans le bassin versant en amont des pointillés rouges en direction de la flèche. En excluant les affluents de la rive gauche du Rhin entre la Thur et l'Aar, la zone éventuelle d'origine de la contamination aux AMPS a pu être circonscrite à la région située autour de Singen (D) et de Schaffhouse.

36 500 km<sup>2</sup>, in dem 6,7 Mio. Menschen leben. Davon entfallen gut drei Viertel der Fläche mit rund 5,6 Mio. Einwohnern auf die Schweiz. Somit eignen sich die Daten der RÜS um die Belastungssituation grosser Flüsse zu beurteilen und die Einträge langlebiger Chemikalien, die in erheblichen Mengen in die Gewässer gelangen, über die Zeit zu dokumentieren. Im Sinn einer Erfolgskontrolle lässt sich damit auch die Wirkung von Gewässerschutzmassnahmen beurteilen, die auf eine Reduktion solcher Substanzen abzielen. So liefert die RÜS insbesondere wertvolle Hinweise zur Effizienz der öffentlichen Abwasserreinigung und zeigt auf, welche Stoffe die Kläranlagen weitgehend ungehindert passieren. Im Zuge des vom Parlament gefassten Beschlusses, ausgewählte Kläranlagen im Inland mit einer weiteren Reinigungsstufe zur Reduktion der organischen Spurenstoffe auszurüsten, soll die Überwachungsstation denn auch einen wesentlichen Beitrag zur Erfolgskontrolle leisten. Um Wasserlebewesen und Trinkwasserressourcen besser vor diesen Schadstoffen zu schützen, will der Gesetzgeber die in unsere Gewässer eingeleitete Menge an solchen Mikroverunreinigungen halbieren.

Das entsprechende Monitoring erfolgt im Rahmen der Dauer- oder Trendüberwachung als zweite zentrale Aufgabe der Messstation in Weil. Sie richtet sich nach den internationalen Vorgaben der IKSR, die auch für alle übrigen Warn- und Messzentralen am Rhein gelten. Ihr Hauptziel besteht darin, Konzentrationen und Frachten im Fluss möglichst repräsentativ zu erfassen, um so Trends zu erkennen und bei Bedarf Gegenmassnahmen – wie etwa Anwendungsverbote, Verbrauchseinschränkungen oder verschärfte Sicherheitsauflagen – einleiten zu können. In der Region Basel nicht nachgewiesene Substanzen werden erst nach Rücksprache mit der IKSR aus dem Untersuchungsprogramm gelöscht. Sie können nämlich auch rheinabwärts in den Fluss gelangen, wobei der Nachweis wichtig sein kann, dass die Schweiz nicht zur entsprechenden Belastung beiträgt. Auch bei der Trendüberwachung hat sich die Einführung der HPLC-HRMS-Messtechnik markant auf die ermittelten Jahresfrachten von organischen Mikroverunreinigungen ausgewirkt. Dank der neuen Messtechnologie erfasste das AUE im Mittel der letzten Jahre statt wie früher etwa 10 Tonnen rund 110 Tonnen jährlich (Tab. 2).

		Vor Einführung der HPLC-HRMS-Messtechnik			Nach Einführung der HPLC-HRMS-Messtechnik		
		2004	2005	2006	2013	2014	2015
<b>Mittlerer Jahresabfluss</b>	m <sup>3</sup> /sec	964	926	1084	1205	1028	964
<b>Abfluss Q90</b>	m <sup>3</sup> /sec	1354	1363	1843	1783	1639	1603
<b>Pharmawirkstoffe</b>	t/a	5,1	5,2	4,1	21,8	21,4	18,1
<b>Pestizide</b>	t/a	1,5	2,1	1,5	3,7	2,1	1,8
<b>Transformationsprodukte</b>	t/a	0,2	0,4	0,5	12,1	10,0	12,1
<b>Süsstoffe</b>	t/a				32,5	26,6	22,1
<b>Röntgenkontrastmittel</b>	t/a				k. A.	k. A.	8,7
<b>Perfluorierte Verbindungen</b>	t/a				0,1	0,1	0,1
<b>Sonstige organische Einzelstoffe</b>	t/a	2,8	1,9	3,9	34,7	36,9	47,7
<b>Jahresmittel</b>	t		9,7			110	

Tab. 2 Dank der neu eingeführten hochauflösenden HPLC-HRMS-Messtechnologie werden in der Rheinüberwachungsstation viel mehr organische Stoffe entdeckt und dadurch auch deutlich höhere Mengen an organischen Substanzen bestimmt. In den Frachtsummen sind die mittels Target-Analytik in mehr als 50% aller Messungen über der Bestimmungsgrenze erfassten Verbindungen enthalten.

Grâce à la nouvelle technologie de mesure haute définition HPLC-HRMS, la SSR a découvert beaucoup plus de substances organiques et, ce faisant, déterminé des charges plus importantes en polluants organiques. Dans les charges annuelles, les substances identifiées au moyen de la méthode d'analyse Target sont dans plus de 50% des mesures effectuées au-dessus de la limite de quantification.

## ORGANISCHE SPURENSTOFFE IM ÜBERBLICK

Zur Gruppe der organischen Mikroverunreinigungen, deren detektierte Gesamtmenge sich 2015 in Weil auf gut 110 Tonnen belief, zählen neben den ökotoxikologisch wichtigen Pharmawirkstoffen (18,1 t), Pestiziden (1,8 t) sowie verschiedenen Transformationsprodukten (12,1 t) auch Süsstoffe (22,1 t), Röntgenkontrastmittel (8,7 t) und geringe Mengen an perfluorierten Verbindungen (0,1 t) (Tab. 2). Bei den sonstigen organischen Einzelstoffen mit der grössten Fracht (47,7 t) handelt es sich um Substanzen, welche in keine dieser Kategorien passen. Ins Gewicht fallen dabei insbesondere das als Korrosionsschutzmittel in Geschirrspülmitteln verwendete Benzotriazol (7 t), 4- und 5-Methylbenzotriazol (3,5 t), Koffein (1,8 t), p-Toluolsulfonsäure (1,8 t) und Surfynol (1 t). Die restliche Menge besteht aus Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Tetraglyme. Bei Koffein macht die im Rhein nachgewiesene Fracht nur etwa 5 Prozent der konsumierten Menge aus, weil ein Grossteil nach dem Verzehr metabolisiert ausgeschieden und in der Kläranlage abgebaut wird. In Perioden mit intensiven Niederschlägen, die im Kanalnetz und in den Kläranlagen zu mehr Direktentlastungen von ungereinigtem Abwasser führen, misst man in der RÜS deshalb höhere Koffeinmengen. Auffällig ist die rückläufige Fracht der künstlichen Süsstoffe um über 10 Jahrestonnen zwischen 2013 und 2015. Den Ausschlag dafür gab die Abnahme des Absatzrenners Acesulfam von 25,5 auf 15,7 Tonnen, während die Mengen von Sucralose (4 t), Saccharin (1 t) und Cyclamat (1 t) ungefähr konstant blieben.

Diglyme und Triphenylphosphinoxid (TPPO) werden bei der Produktion von Chemikalien eingesetzt. Die Jahresfracht von Diglyme hat sich zwischen 2007 und 2015 von 8,5 Tonnen auf weniger als 0,5 Tonnen reduziert, während die ermittelte TPPO-Fracht von 4,7 Tonnen im Jahr 2013 auf noch 0,8 Tonnen im Jahr 2015 gesunken ist. Diese deutlichen Frachtreduktionen sind ein Erfolg der Zusammenarbeit mit der chemischen Industrie, welche ihre Massnahmen zur Emissionsbegrenzung dank der Erkenntnisse aus den Messresultaten der RÜS optimieren konnte.

## ETWA 20 TONNEN PHARMAWIRKSTOFFE PRO JAHR

Zu den organischen Verbindungen mit den grössten Frachten gehört die Gruppe der Pharmawirkstoffe. Ihre detektierte Gesamtmenge im Rhein unterhalb von Basel belief sich zwischen 2013 und 2015 auf 18 bis 22 Tonnen pro Jahr. Davon entfiel etwa die Hälfte auf das oral verabreichte Antidiabetikum Metformin, welches vor allem bei Übergewicht zur Behandlung der nicht insulinabhängigen Zuckerkrankheit eingesetzt wird. Nachweis-mengen von mindestens einer Tonne pro Jahr erreichen auch das Schmerz- und Epilepsiemittel Gabapentin (1,7 t), Valsartan gegen Bluthochdruck und Herzinsuffizienz (1,2 t) sowie der Wirkstoff Diclofenac zur Bekämpfung von Entzündungen und Schmerzen (1 t). Im Bereich von 0,7 Jahrestonnen liegen zudem die Wirkstoffe Lamotrigin und Carbamazepin gegen Epilepsie und bipolare Störungen sowie Hydrochlorothiazid als harntreibendes Mittel bei Bluthochdruck.

Von den ermittelten Mengen im Rhein kann man jedoch nicht direkt auf die Häufigkeit der Anwendung schliessen, weil das Abbauverhalten der Wirkstoffe im menschlichen Körper, in den Kläranlagen sowie in den Gewässern sehr unterschiedlich ist. So wird etwa das fiebersenkende und schmerzlindernde Mittel Paracetamol in Kläranlagen nahezu vollständig abgebaut. Bei Regenwasserentlastungen des Abwassers nach Starkniederschlägen gelangt es aber unbehandelt in den Rhein, sodass seine Jahresfracht im Bereich der RÜS je nach Häufigkeit solcher Regenereignisse zwischen 0,3 und 1 Tonne schwankt. Entsprechend gross ist auch die Bandbreite der gemessenen Paracetamol-Konzentrationen im Fluss. Während die Werte normalerweise unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l liegen, können sie nach intensiven Regenfällen durchaus auf 0,15 µg/l ansteigen. Eine entscheidende Rolle beim Nachweis von Pharmawirkstoffen spielt häufig auch, ob diese lediglich aus der Anwendung oder ebenfalls aus der pharmazeutischen Produktion stammen. Ein wesentliches Erkennungsmerkmal von Produktionskampagnen sind periodische und vom Abfluss des Rheins unabhängige Nachweise eines Wirkstoffs. So traten im Rhein im konkreten Fall eines Wirkstoffs zur Tumorbehandlung vor allem an Wo-

chenenden wiederkehrende Belastungsspitzen mit einer Tagesfracht von ungefähr 6 kg auf, was einer Konzentration von rund 0,06 µg/l im Fluss entspricht. Wie Abklärungen ergaben, leitete der Betrieb das erste Waschwasser der pharmazeutischen Produktion in die Kläranlage ein, wo es ungenügend abgebaut wurde und dadurch zu den Belastungsspitzen führte. Mittlerweile lässt sich dieser Wirkstoff in der RÜS nicht mehr nachweisen. Wie bei der entzündungshemmenden Verbindung Diclofenac treten zum Teil auch jahreszeitliche Schwankungen der Konzentrationen einzelner Wirkstoffe auf. So lassen sich die im Sommer tieferen Tagesfrachten von Diclofenac mit dem stärkeren Abbau durch die Einwirkung des Sonnenlichts erklären. Bei anderen Pharmawirkstoffen erfolgt der Abbau bereits im Körper und in der Kläranlage so rasch, dass die Frachten der Transformationsprodukte die Mengen der im Gewässer nachgewiesenen Ausgangssubstanzen übertreffen. Dies gilt etwa für 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin als wichtigstem Transformationsprodukt des als Antiepileptikum, bei bipolaren Störungen und bei Alkoholentzug eingesetzten Wirkstoffs Carbamazepin.

## PESTIZIDE AUS DER LANDWIRTSCHAFT

Neben den Pharmawirkstoffen sind im Rhein auch Pestizide nachweisbar, wobei diese mehrheitlich aus Abschwemmungen landwirtschaftlicher Nutzflächen stammen. Die in der RÜS festgestellten Frachten machten in den Jahren 2014 und 2015 allerdings nur etwa 10 Prozent der Gesamtmenge an Pharmawirk-

stoffen aus. Aufgrund ihrer spezifischen Wirkung stellen viele Pestizide für bestimmte Wasserorganismen eine sehr grosse Bedrohung dar. Während in Gewässern mit einem ausgedehnten Einzugsgebiet – wie dem Rhein – und einer entsprechend guten Verdünnung der Pestizide die Gefährdung im Vergleich mit anderen Schadstoffen eher gering ist, kann die Flora und Fauna kleiner Bäche in Gebieten mit hohem Pestizideinsatz stark beeinträchtigt werden.

Wie die Messungen der RÜS belegen, können Abschwemmungen nach grossräumigen Regenfällen beim Ausbringen von Pestiziden auch im Rhein zu Schadstoffwellen führen, die bis zur Hälfte der Jahresfracht betragen. Mit dieser Wetterabhängigkeit gehen denn auch erhebliche Schwankungen der detektierten Jahresmengen einher. Fällt die Applikation zum Beispiel in eine Phase mit längerer Trockenheit, so resultieren bedeutend tiefere Jahresfrachten. Bei den Nachweisen in Basel dominieren fast ausschliesslich Herbizide und Fungizide wie Mecoprop, Metolachlor, Isoproturon und Carbendazim, da die ausgebrachten Wirkstoffmengen pro Hektare deutlich höher sind als bei den Insektiziden.

## EIN VORZEIGEMODELL FÜR DAS MONITORING

Dank einer engen Zusammenarbeit der Vollzugsbehörden mit der Forschung konnte die Einführung einer neuen Messtechnik wesentlich dazu beigetragen, die Belastung des Rheins und seiner Zuflüsse im schweizerischen Einzugsgebiet weiter zu senken. Denn sowohl bei der Havariedetektion als auch bei der routinemässigen Trendanalyse sind Verunreinigungen mit polaren organischen Mikroverunreinigungen zum Vorschein gekommen, die den verursachenden Betrieben zum Teil gar nicht bekannt waren.

Als wichtiger Faktor der Erfolge erwies sich dabei auch die partnerschaftliche Kooperation der Behörden mit der Industrie. So lieferten die beteiligten Betriebe aktuelle Stofflisten, halfen im Fall von detektierten Stossbelastungen bei der Identifizierung unbekannter Substanzen mit und engagierten sich, um künftige Schadstoffeinträge zu vermeiden. Durch die eingeleiteten Prozessoptimierungen ist es in etlichen Fällen gelungen, die Emissionen auf einen Bruchteil der ursprünglichen Belastungen zu reduzieren.

Die praktisch lückenlose Gewässerüberwachung mit zeitnahen Messresultaten stellt überdies sicher, dass die flussabwärts gelegenen Wasserwerke im Ernstfall rechtzeitig gewarnt werden können. Angesichts der Vorteile, die neben dem Gewässerökosystem auch den Trinkwasserkonsumenten zugutekommen, soll die in Basel-Stadt erfolgreich eingeführte Technik künftig auch in den anderen Warnzentralen am Rhein zum Standard werden. Als Wasserschloss Europas mit den bedeutenden Quellgebieten im Alpenraum nimmt die Schweiz durch den Betrieb der RÜS zudem ihre besondere Verantwortung gegenüber den Unterliegern wahr.

## WEITERFÜHRENDE INFORMATIONEN

**AUE BS** [www.aue.bs.ch/rheinberichte](http://www.aue.bs.ch/rheinberichte)  
**IKSR** [www.iksr.org](http://www.iksr.org) > Themen > Verschmutzungen  
**Eawag** [www.eawag.ch/de/abteilung/uchem](http://www.eawag.ch/de/abteilung/uchem) > Projekte > Analytik > Screening organischer Schadstoffe im Rhein  
**BAFU, Hydrodaten für die Messstation Rhein, Palmrainbrücke:**  
[www.hydrodaten.admin.ch/de/2613.html](http://www.hydrodaten.admin.ch/de/2613.html)

### DER RHEIN – EIN INTENSIV GENUTZTES GEWÄSSER

Von der Quelle am Tomasee GR bis zur Mündung in die Nordsee legt der Rhein fast 1240 Kilometer zurück und entwässert in neun Ländern eine Fläche von 185 000 Quadratkilometern. In diesem Einzugsgebiet leben rund 58 Millionen Menschen, womit die Flusslandschaft – vor allem im deutschen Bundesland Nordrhein-Westfalen und in den Niederlanden – zu den am dichtesten besiedelten Gegenden Westeuropas gehört. Die günstige Verkehrslage sowie die Versorgung der Ballungszentren mit Lebensmitteln, weiteren Konsumprodukten und Investitionsgütern haben massgeblich zur Entwicklung einer stark intensivierten Landwirtschaft sowie zur Industrialisierung des Rheinlands beigetragen. So ist zum Beispiel entlang des Flusslaufs die Hälfte der chemischen Industrie Europas angesiedelt.

Aufgrund der Einleitungen von belastetem Abwasser aus Siedlungen, Industrie- und Gewerbebetrieben sowie der Landwirtschaft galt der Rhein noch in den 1950er-Jahren als grösste Kloake Europas. Seither haben die von den Umweltbehörden verordneten Massnahmen zur Verbesserung der Wasserqualität den Fluss erheblich entlastet. Heute wird kaum noch ungereinigtes Abwasser eingeleitet, sodass sich auch die Gewässerfauna weitgehend erholen konnte.

Gemessen am Gehalt an Fremdstoffen ist die Qualität des Rheinwassers direkt unterhalb von Basel inzwischen so gut, dass es – nach einer Entkeimung – den gesetzlichen Anforderungen an Trinkwasser entsprechen würde. Auf dem weiteren Weg bis zur Nordsee dient der Fluss denn auch rund 22 Millionen Menschen als Trinkwasserressource – sei es in Form von Uferfiltrat oder von künstlich angereichertem Grundwasser.

**DANK**

Wir danken dem früheren Eawag-Mitarbeiter *Matthias Ruff* (AWA Bern) für die Umsetzung des Projekts zur Einführung der HPLC-HRMS-Messtechnik an der RÜS. Auch danken wir *Martin Loos* (Eawag), dem Entwickler von *EnviMass*. Ohne ihren Einsatz wäre die tägliche Suche nach bekannten und unbekanntem Verbindungen nicht möglich gewesen. Ausserdem danken wir *Beat Jordi* für die redaktionelle Bearbeitung und *Ferhat Öztürk* (BAFU) für die Erstellung der Einzugsgebietskarten zur Verursachersuche.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Loos, M. (2015): *Mining of High-Resolution Mass Spectrometry Data to Monitor Organic Pollutant Dynamics in Aquatic Systems*. PhD thesis. <http://e-collection.library.ethz.ch/view/eth:49010>  
*EnviMass* Download: [www.looscomputing.ch/eng/enviMass/installation.htm](http://www.looscomputing.ch/eng/enviMass/installation.htm)

## Rheinüberwachungsstation

- Singer, H. et al. (2008): *Der Kamm wird breiter und feiner gezähnt*, Eawag-Jahresbericht, S. 43. [www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/About/Portraet/Jahresbericht/Berichte/eawag\\_jb\\_08\\_de.pdf](http://www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/About/Portraet/Jahresbericht/Berichte/eawag_jb_08_de.pdf)
- Singer, H. (2012): *Auf der Suche nach den Unbekannten*, Eawag-News 73 [www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/Abteilungen/uchem/Analytik/pdf/Eawag\\_News\\_73\\_\\_Auf\\_der\\_Suche\\_nach\\_dem\\_Unbekannten.pdf](http://www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/Abteilungen/uchem/Analytik/pdf/Eawag_News_73__Auf_der_Suche_nach_dem_Unbekannten.pdf)
- Ruff, M. et al. (2013): *20 Jahre Rheinüberwachung*, A&G 5. [www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/News/2014/0724/20jahre\\_rheinueberwachung\\_aquagas.pdf](http://www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/News/2014/0724/20jahre_rheinueberwachung_aquagas.pdf)

## HPLC-HRMS-Screening

- Krauss, M. et al. (2010): *LC-high resolution MS in environmental analysis: From target screening to the identification of unknowns*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 397:943-951. [www.researchgate.net/publication/41969683\\_LC-High\\_Resolution\\_MS\\_in\\_Environmental\\_Analysis\\_From\\_Target\\_Screening\\_to\\_the\\_Identification\\_of\\_Unknowns](http://www.researchgate.net/publication/41969683_LC-High_Resolution_MS_in_Environmental_Analysis_From_Target_Screening_to_the_Identification_of_Unknowns)
- Ruff, M. et al. (2015): *Quantitative target and systematic non-target analysis of polar organic micro-pollutants along the river Rhine using high-resolution mass-spectrometry - Identification of unknown sources and compounds*. *Water Research*. 87:145-154. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.017. [www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415302311](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415302311)
- Singer, H. et al. (2016): *Rapid screening for exposure to «non-target» pharmaceuticals from wastewater effluents by combining HRMS-based suspect screening and exposure modeling*. *Environmental Science and Technology*. 50:6698-6707. DOI: 10.1021/acs.est.5b03332. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.5b03332>
- Schymanski, E.L. et al. (2015): *Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: Critical review using a collaborative trial on water analysis*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 407: 6237. DOI: 10.1007/s00216-015-8681-7. [www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25976391](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25976391)
- Ruttkies, C. et al. (2016): *MetFrag relaunched: Incorporating strategies beyond in silico fragmentation*. 8:3. *Journal of Cheminformatics*. DOI: 10.1186/s13321-016-0115-9. <https://jcheminf.springeropen.com/articles/10.1186/s13321-016-0115-9>
- Schymanski, E.L. et al. (2014): *Identifying small molecules via high resolution mass spectrometry: Communicating confidence*. *Environmental Science and Technology*. 48: 2097-2098. DOI: 10.1021/es5002105. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es5002105>

## Für eine starke Branche

**I+IG** Industrie- und Ingenieurgruppe  
Mitglied des SVGW  
**GI+I** Groupement de l'Industrie et des Ingénieurs  
Membre de la SSIIGE

Die Firmen der I+IG verkörpern höchste Fachkompetenz und breite Erfahrung in Ihrer Nähe.

→ [www.svgw.ch/I-IG](http://www.svgw.ch/I-IG)

